



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月10日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-243126

出 願 人
Applicant(s):

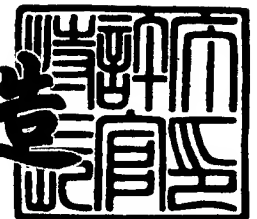
東洋紡績株式会社

RECEIVED
NOV 13 2001
TC 1700

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091256

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN00-0526

【提出日】 平成12年 8月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 田口 祐二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 小木 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 幸田 元

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂標識板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも支持体上に、接着層を介して 500μ 以上の感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体より得られるレリーフを有する標識板であって、該標識板表面に 400nm における紫外線透過率が 50% 以下であるコーティング層を有していることを特徴とする標識板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等の標識板に用いる感光性樹脂を用いた標識板に関するものであり、特に耐光性に優れた標識板を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、感光性樹脂層をパターンを介して露光し、その後現像することによって得られる感光性樹脂を用いた標識板としては、特開昭 58-55927 号公報や特開平 9-6267 号公報などに開示されており、レリーフを有する点字パネルや点字を含む標識板等に利用されている。

しかし、昨今の標識版には表示板加工時に曲げ加工を行ったり、透明な標識板を作成するなどの市場要求がある。ところが、感光性樹脂層及び支持体が無色透明であっても窓際に設置された場合には太陽光の紫外線によって着色するという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等に用いる感光性樹脂組成物標識板において、紫外線による着色度の小さい優れた耐光性を有する標識板を提供することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは、誠意、研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。即ち本発明は、少なくとも支持体上に、接着層を介して 500μ 以上の感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体より得られるレリーフを有する標識板であって、該標識板表面に 400nm における紫外線透過率が 50% 以下であるコーティング層を有していることを特徴とする標識板である。

【0005】

【発明の実施の形態】

次に本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明におけるコーティング層は、 400nm における紫外線透過率が 50% 以下であることが必要があり、好ましくは 40% 以下、特に 35% 以下が望ましい。

前記紫外線透過率を 50% 以下にさせる手段として、例えば本発明においては、紫外線を吸収するコーティング層をレリーフを形成した標識板の表面に設けるという方法を採用することができる。コーティング層としては、市販のコーティング剤の使用が可能であり、具体的には、アクリルポリマー系、ウレタンポリマー系などが挙げられる。

【0006】

前記紫外線を吸収させる方法としては、コーティング層に低分子の紫外線吸収剤を配合することやポリマーに紫外線を吸収する官能基を導入した高分子量を配合する方法などがある。紫外線吸収剤の例としては、ベンゼンを骨格とする 2-アミノベンゾフェノン等、ナフタレンを骨格とする 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸プロピレングリコールエステル等、アントラセン骨格を有する 9-アントラセンメタノール等、ベンズチアゾール骨格を有するジヒドロチオ-P-トリイジンなどが挙げられるが、その中でもベンゾフェノン系化合物及びジヒドロチオ-P-トリイジンが好ましい。

【0007】

又、上記コーティング層への紫外線吸収剤の添加やポリマー成分への紫外線を吸収する官能基の導入量は 400nm における紫外線透過率によって最適な量を

決めればよい。

一方、上記コーティング層の厚みは、400nmにおける紫外線透過率によって決めれば良いが、好ましくは5～300 μ 、望ましくは10～200 μ である。5 μ 未満ではコーティング層の膜強度が不足し、300 μ を越えるとムラなく均一にコートティングすることが難しくなり、好ましくない。

【0008】

標識板の表面にコーティング層を設ける方法としては、ハケ、ローラー、スプレー、デップ等の公知のコーティング方法が可能である。

なお、本発明におけるコーティング層は、感光性樹脂層からなるレリーフの表面に直接コートしてもよいし、レリーフとコーティング層との間に着色層などの他の層を設けてもよく、またコーティング層の上に他の層を設けてもよい。さらには、前記着色層とコーティング層とを兼ねてもよい。

【0009】

次に本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明に使用する支持体の厚みは通常1mm～10mmの範囲で用途・デザインに適した厚みが選ばれる。厚みが1mm未満の支持体では樹脂製板自身の反りが発生しやすく、標識板用途には不向きであり、厚みが10mmを超えると板を簡単に切れないことや重量が重くなるので好ましくない。

【0010】

また本発明に使用できる支持体の硬さはショアーD硬さが35°以上であることが好ましく、さらに好ましくは55°以上、特に75°が望ましい。ショアーD硬さが35°未満の場合、樹脂板自身の反りが発生したり、標識板としての保持性に欠けるので好ましくない。

【0011】

本発明に使用する支持体は、例えば点字用途に使用するためには、少なくとも500 μ 以上が好ましく、さらに好ましくは800～1200 μ である。1200 μ を越えると画像再現性が低下し、好ましくない。

【0012】

本発明に使用する支持体は市販の樹脂や金属を使用することが可能であるが、

意匠性から透明なものが好ましく、全光線透過率が60%以上、好ましくは65%以上、特に望ましくは70%以上のものである。全光線透過率が60%未満であると、標識板に加工したときの品位に欠け意匠性の優れた標識板には不適である。

【0013】

本発明に使用する市販の透明な支持体用樹脂の具体的な例としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂などのポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂、ポリメタクリル酸メチルとスチレンの共重合体樹脂、ジシクロヘキシルジメタノール等を共重合した変性ポリエチレンテレフタレート樹脂等が挙げられる。又これらの樹脂は透明性などの品質向上のために共重合やブレンドで改質してもかまわないし、可塑剤などの添加剤を配合して改質してもかまわない。

【0014】

本発明で用いる感光性樹脂層は公知のものを使用することが可能であり、具体的には可溶性高分子化合物（例えば、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミド、ポリウレタンなど）、光重合性又は光架橋性モノマー（例えば、多価アルコールのアクリレート、多価アルコールのエポキシアクリレート、N-メチロールアクリルアミドなど）、光重合開始剤（例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインジメチルエーテル等）、必要によって安定剤、可塑剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等を配合してなる感光性樹脂組成物である。

【0015】

次に、本発明の標識板を製造する方法としては、前記支持体上に後述する接着剤を塗布し、公知の方法で感光性樹脂層を積層し、後述する通常の印刷版を作成する方法で標識板を製造できる。公知の感光性樹脂積層体製造方法は、例えば熱プレス、注型、あるいは溶融押し出し、溶液キャスト、ラミネートなど任意の方法で前記支持体に積層できる。

【0016】

前記感光性樹脂層は、予め、例えばポリエチレンテレフタレート等の樹脂製フィルムを支持体として、その上に積層したもの（以下、感光性樹脂積層前駆体と

いう)を作成しておき、それを標識板とするときに、樹脂製フィルムをはがし、樹脂支持体上に積層してもよい。

【0017】

なお、前記感光性樹脂積層体前駆体の作成方法としては、通常の印刷版用感光性樹脂積層体を製造する方法が採用でき、例えば、前記樹脂製フィルム（この場合、接着性を付与しない方が好ましい）と、粘着性のない透明で現像液に分散又は溶解する高分子（ポリビニルアルコールやセルロース類等であり、スリップコート層ともいう）を1～3 μ mの厚みで塗布した、カバーフィルムとなる例えば、ポリエステルの125 μ m厚みのフィルムとの間に、感光性樹脂層、スリップコート層及びカバーフィルムからなる感光性樹脂層前駆体を得られる。

【0018】

本発明において、前記樹脂支持体に、感光性樹脂層（スリップコート層やカバーフィルムを有していてもよい）を貼り合わせる際に、使用する接着層としては公知の接着剤を使用すること可能であり、具体的には可溶なポリエステルを多価イソシアネートで硬化させたポリエステルウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤などがあげられる。その中でもポリエステルウレタン系接着剤は感光性樹脂との接着に優れるために好ましく、ポリエステルウレタン系接着剤の中でも特にポリエステルとイソシアヌレート型多価イソシアネートから成る接着剤が低温乾燥の面より望ましい。

接着層組成物には、他の少量成分を添加することができる。添加物としては、可塑剤、染料、紫外線吸収剤、ハレーション防止剤、界面活性剤、光重合性ビニルモノマーなどがあげられる。

【0019】

接着層を支持体上に設ける方法としては、接着層用組成物溶液を所定の厚みに塗布した後溶剤を除去するのが一般的である。塗布方法としては、ロールコーター、カーテンフローコーター、スリットダイコーター、グラビアコーター、スプレーなど公知の方法が使用可能である。支持体にコートしたのちの接着層の乾燥処理は、乾燥炉の中で熱風を吹きつける方法が一般的である。

本発明に用いる接着層の乾燥温度は15℃～80℃未満が好ましく、20℃～70℃が望ましい。80℃を超えると支持体が反り等の変形を起こし好ましくない。15℃未満では乾燥時間が長くなり、好ましくない。

【0020】

接着層の厚みは、0.5 μ ～100 μ の範囲にあることが必要である。厚みが0.5 μ 以下では感光性樹脂層と接着層間の接着力が発現しない。また接着層の厚みが50 μ を超えると塗工液を乾燥するのに必要な時間が長くなる問題点が発生する。このような理由から、接着層の厚みは0.5 μ ～100 μ の範囲にあることが必要であり、好ましくは1 μ ～50 μ である。

【0021】

以上、支持板、接着剤層および感光性樹脂層（さらにスリップコート層やカバーフィルムを有していてもよい）を有する感光性樹脂積層体から本発明の標識板を作成する方法としては、通常の印刷版を作製する方法を採用することができ、例えば感光性樹脂層上にスリップコート層を介して、あるいは介さず、透明画像部を有するネガフィルムを密着して重ね合わせ、その上方から活性光線を照射して露光を行なうと、露光部のみが不溶化ならびに光硬化する。活性光線は通常300～450nmの波長を中心とする高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプなどの光源を用いることができる。

【0022】

次いで、適当な溶剤、特に本発明では中性の水により非露光部分を溶解除去することによって、鮮明な画像部を有する凸版を得る。このためには、スプレー式現像装置、ブラシ式現像装置などを用いることができる。

【0023】

以上の方法により、レリーフを有する本発明の標識板を作成することが可能であり、レリーフ上を塗料で着色したり、又支持体中に色素を入れたり、支持体の裏面に色や模様を付けたり、化粧板などと貼り合わせたりする等の方法より、種々の標識板が得られ、その用途を拡大することができる。

【0024】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお、紫外線透過率、耐光性試験は以下の方法で測定した値である。

1) 紫外線透過率：感光性樹脂組成物を 3 0 m m × 7 0 m m に切り出し、日立製作所株式会社製 U - 3 2 1 0 型自記分光光度計で 4 0 0 n m における紫外線透過率を測定した。

2) 耐光性試験：スガ試験機製作所（株）製サンシャインウェザーメーターを用いて、アークカーボンのランプで 7 5 時間照射して耐光性を評価した。

【 0 0 2 5 】

実施例 1

支持体として厚さ 2 . 0 m m のアクリル板（ポリメタクリル酸メチル樹脂）を使用した。

接着層はポリエステルウレタン系接着材を用い、接着層用組成物溶液は次のように調整した。

東洋紡績（株）製ポリエステル系樹脂「バイロン R V - 2 0 0」8 0 重量部をトルエン／メチルエチルケトン＝8 0 ／2 0 （重量比）の混合溶剤 1 9 4 0 重量部に 8 0 ° C で加熱溶解した。冷却後、イソシアヌレート型多価イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートとトルエンジイソシアネートを原料とする住友バイエルウレタン（株）製のイソシアヌレート型多価イソシアネートの「デスモジュール H L」2 0 重量部、硬化触媒としてトリエチレンジアミン 0 . 0 6 重量部を添加し、1 0 分攪拌した。

このようにして得られた接着層用組成物溶液を膜厚みが 1 2 μ m となるように厚さ 2 . 0 m m のアクリル板の上に塗布し、5 0 ° C で 2 0 分間乾燥キュアして接着層を塗布した支持体を得た。

【 0 0 2 6 】

積層する感光性樹脂組成物としては、ε - カプロラクタム 5 2 5 部、N - （2 - アミノエチル）ピペラジンとアジピン酸とのナイロン塩 4 0 0 部、1, 3 - ビス（アミノメチル）シクロヘキサンとアジピン酸とのナイロン塩 7 5 部をオートクレーブ中で熔融重縮合して共重合ナイロンを得た。得られたポリマー 5 5 部を

60℃のメタノール200部に溶解した後、グリシジルメタクリレート2部を加えて3時間攪拌し、ポリマー末端にグリシジルメタクリレートを反応させた。この溶液にメタクリル酸4部を添加し、そののちグリセリンのジグリシジルエーテルとアクリル酸との開付加反応によって得られたアクリレート35部、N-エチルトルエンスルホンアミド5部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.1部、ベンジルジメチルケタール1.0部を加え感光性樹脂組成物の溶液を得た。この溶液を鹼化率98%のポリビニルアルコールを2μコートしたポリエステルフィルム上に流延し、メタノールを蒸発除去し、厚み約800μmの感光性樹脂層前駆体を得た。

【0027】

以上のようにして得られた感光性樹脂層前駆体と接着層を塗布した支持体との貼せ方法は、感光性樹脂組成物面と支持体面位置を合わせた後、その間に水を注入する。積層する厚みに合わせてギャップクリアランスを調整したゴムローラーを通して25℃の室温で感光性樹脂層の圧着を行い、感光性樹脂積層体を製造した。感光性樹脂積層体を1日放置した後、丸ノコ歯方式のカッターで所定のサイズにカットし、ネガをのせて露光、現像、乾燥及び後露光処理を行い、表示板のパターンを形成した。

【0028】

次に表示板パターンを形成した感光性樹脂積層体の表面にコーティング層を50μコートした。コーティング層としては、東洋紡績(株)製ポリエステル系樹脂「バイロンRV-200」76重量部をトルエン/メチルエチルケトン=80/20(重量比)の混合溶剤177重量部に80℃で加熱溶解した。冷却後、日本ポレウレタン(株)製の多価イソシアネートの「コロネートL」19重量部、紫外線吸収剤のデヒドロチオーP-ートルイジン5部、硬化触媒としてトリエチレンジアミン0.1重量部、酢酸エチル50部を添加し、10分攪拌した。得られたコーティング液をスプレー方式で感光性樹脂積層体パターン表面にコートして50℃で1時間乾燥し、コーティング層を設けた感光性樹脂標識板を得た。

得られた感光性樹脂標識板について耐光性試験を75時間行い、400nmにおける吸収度を測定した。耐光性試験後の吸光度は0.25、紫外線透過率は10

%以下であり、優れた耐光性を有していた。

【0029】

比較例 1

実施例 1 において、表示板パターンを形成した感光性樹脂標識板の表面にコーティング層を設けない以外は全て実施例 1 と同様にして感光性樹脂標識板を得、耐光性試験を行なった。耐光性試験前の感光性樹脂標識板の 400 nm における吸光度は 1.10 であり、耐光性の悪い感光性樹脂標識板であった。

【0030】

実施例 2

実施例 1 において、支持体として厚さ 1 mm のシクロヘキシルジメタノールを 20 % 共重合した変性ポリエチレンテレフタレート樹脂板を使用した以外は全て実施例 1 と同様にして感光性樹脂標識板を得た。

得られた感光性樹脂標識板について耐光性試験を 75 時間行い、400 nm における吸収度を測定した。耐光性試験後の吸光度は 0.19、紫外線透過率は 5 % 以下であり、優れた耐光性を有していた。

【0031】

実施例 3

実施例 1 において、コーティング層の紫外線吸収剤を 2-アミノ-3-ナフトエ酸に変更した以外は全て実施例 1 と同様にして感光性樹脂標識板を得た。

得られた感光性樹脂標識板について耐光性試験を 75 時間行い、400 nm における吸収度を測定した。耐光性試験後の吸光度は 0.22、紫外線透過率は 10 % 以下であり、優れた耐光性を有していた。

【0032】

実施例 4

実施例 1 において、コーティング層の紫外線吸収剤を 2-アミノ-ベンゾフェノンに変更した以外は全て実施例 1 と同様にして感光性樹脂標識板を得た。

得られた感光性樹脂標識板について耐光性試験を 75 時間行い、400 nm における吸収度を測定した。耐光性試験後の吸光度は 0.24、紫外線透過率は 20 % 以下であり、優れた耐光性を有していた。

【 0 0 3 3 】

【 発 明 の 効 果 】

以上かかる構成より本発明の感光性樹脂標識板は、紫外線による着色度の小さい優れた耐光性を有しているため、屋外でも標識板として長時間、その役割を果たすことができ、産業界に寄与すること大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等の標識板として用いられ、特に耐光性に優れた標識板を提供すること。

【解決手段】 少なくとも支持体上に、接着層を介して500 μ 以上の感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体より得られるレリーフを有する標識板であって、該標識板表面に400nmにおける紫外線透過率が50%以下であるコーティング層を有していることを特徴とする標識板。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	東洋紡績株式会社